

陽極酸化法によるシリコン酸化膜のピンホール発生機構の考察

その他（別言語等） のタイトル	Growth Mechanism of Pin-Holes Formed in the Anodically Oxidized Films on Silicon
著者	井上 泰一，南條 淳二，野村 滋，原 進一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告．理工編
巻	7
号	1
ページ	37-53
発行年	1970-07-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3486

陽極酸化法によるシリコン酸化膜の ピンホール発生機構の考察

井上 泰一・南条 淳二
野村 滋・原 進一

Growth Mechanism of Pin-Holes Formed in the Anodically Oxidized Films on Silicon

Taiichi Inoue, Junji Nanjo, Shigeru Nomura
and Shinichi Hara

Abstract

Anodic oxidation on Si was performed in the aqueous solution. Some electric characteristics and growth mechanism of pin-holes were studied and the following results were obtained. (1) The structures of films were mostly amorphous. (2) The conduction current was due to ions. (3) Films have not a masking effect. (4) The rate-determining step is diffusion or a drift velocity of proton. (5) Pin-holes are grown by the spouting of H_2 gas generated by electron trap of proton.

I. ま え が き

現在の急速な電子工業技術の発展に伴う電子素子の重要性が増している中で、半導体—絶縁系素子の改善は、複雑化し、更に小型化が要求されている電子装置の信頼性、性能をより一層向上させることになる。

現在、集積回路などの機能素子に用いられているシリコン酸化膜は、一般に高温酸化によって作製されているが、まだ電氣的に諸欠陥を有し、また経済的な面からいっても好ましい方法とは云えない。著者らは、低温で良質な酸化膜を作るべく研究を続けているが、その一つの方法として陽極酸化法による酸化膜形成があげられる。陽極酸化法によって含水性電解液中で生成される酸化膜は、厚膜が得られるがピンホールが発生して良質な膜を得ることは出来ない。陽極酸化に関する前回の報告¹⁾に於いて、著者らは膜の成長条件（酸化時間、形成電圧、電流密度、電解液濃度など）をいろいろ変えて生成した酸化膜の評価を行なった。今回は更に成長条件として電解液の温度をパラメータに付け加え、硼酸と四硼化ナトリウムの混合液の含水性溶液中で生成した酸化膜の評価を行なった。評価法として、膜厚と酸化時間、形成電圧の関係、電解液の温度と膜厚の関係、酸化時間と形成電圧、ピンホール密度の関係、酸化膜の整流性とマスク効果、電子線回折法及び赤外線吸収法による酸化膜構造の解析を行ない、合せて

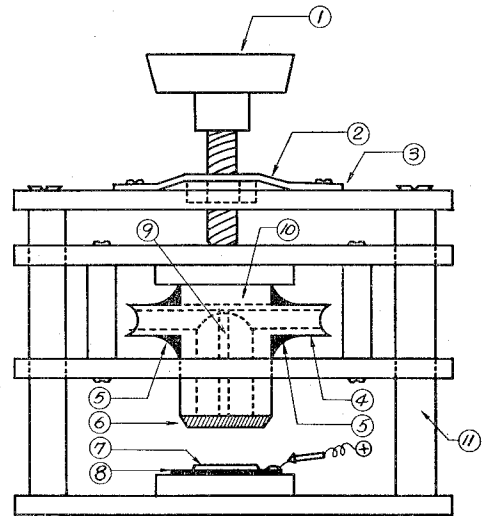
陽極酸化法による膜生成の定性的モデルの考察並びにピンホール発生の原因を考さつてみた。以下にその結果を記述する。

II. 実験装置および方法

1. 試料および作製

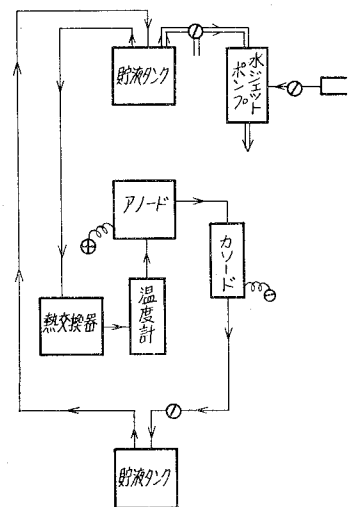
陽極酸化に用いた試料は、比抵抗が $3\sim 4\ \Omega\text{-cm}$ のボロンをドーピングした p 型シリコン単結晶である。結晶面が(111)の基板から正方形チップを切り出した。これを1500番手のカーボランダムでラッピングし、その後超音波洗浄した。ラッピングしたシリコンには数 μ の表面破壊層が存在するため、この破壊層は化学エッチングして除去し、鏡面仕上げした。エッチング液は酸化剤として硝酸4，酸化剤溶剤として弗酸2，反応速度抑制剤として酢酸1の容積比で混合して使った。エッチングは適量のエッチング液に一度に数枚のSiチップを投入し、充分なスターリング作用を処しながら2~3分間行なった。電極のとりつけは、第1図に示す新方式の装置で行なった。前回報告した“はさみ込み方式”は、以下に示す諸欠点を有する。(i) 長時間

使用によるゴムパッキングの劣下に伴う電解液のクリーピング現象。(ii) 酸化中に発生するガスに対し、充分なスターリング作用を処せない。(iii) 水銀が汚染され、試料との密着性に欠ける。(iv) 液面近傍で低抵抗路が生じ、ここに電束が集中して反応速度を下げる。以上の欠陥を改善すべく新装置が考案された。電極部の機構を簡単に述べると、Siチップを⑧の銅板電極に乗せてその上に電解液を流すパイプをはめこんだテフロン棒⑩を①のゴムネジを使って下す。⑩の試料が当たる部分はゴムをはりつけパッキングした。この状態で④のパイプを通して電解液を流す。Siチップに⑧の銅板を通し電位を与える。陰極は白金を用い本装置と別の外部のパイプに差し込んである。各所にピセインを使って電解液の漏



① ゴムネジ頭、② セルロイド板、③ アクリル樹脂性支持架、④ ビニールパイプ、⑤ ピセイン、⑥ ゴムパッキング、⑦ シリコン試料チップ、⑧ 銅板電極、⑨ テフロン板仕切、⑩ テフロン棒、⑪ 鉄パイプ

第1図 陽極酸化生成電極部構造



第2図 陽極酸化膜生成装置

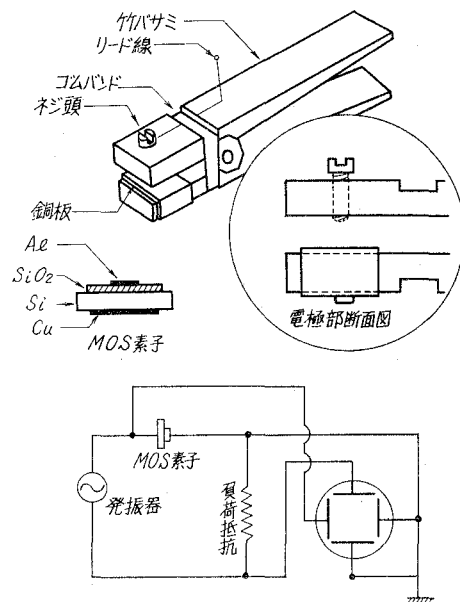
を防止した。この電極部を第2図に示した膜生成装置のアノード部に接続し、酸化膜生成が成り立つ。第2図に示した装置の原理は、上部貯液タンク中を水ジェットポンプで排気減圧し、下部貯液を吸収上昇させる。吸収された後サイホンの原理により電解液を落下させ、電極部を通して下部貯液タンクへ落す。この作用を連続的に行なわせ、この間に通電して膜形成を行なうものである。次に本装置の特徴を記述する。(1) 電極面積が常に一定で、電流密度の計算が容易である。(2) 電解液が流動しているため、酸化中連続して試料表面にスターリング作用を処せる。(3) 反応中に電解液を取り変えられる。(4) 装置の部分的改良で、酸化中の膜表面状態を顕微鏡を用いて直視観察出来る。(5) 電解液の流動パイプがビニール製のため、室温の影響を受け易い。(6) 低温では、電解液中の溶質が析出してパイプがつまる。(5) に対しては、電解液をガラス製蛇管を通して膜生成時に加熱又は冷却し、全体で熱平衡を保つことを行なって解決した。この精度は $\pm 1 \sim 2^\circ\text{C}$ である。赤外線吸収スペクトルの測定は、試料の一定な面積に赤外線が照射されるように装置を工夫して行なった。電子線回折法による構造解析には、本学の日立製 HU-125 型電子顕微鏡を使用した。試料の大きさは回折ホルダーに合うように $5\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ の矩形状にした。

2. 電解液の準備

陽極酸化の電解液として水溶性のものを使用した場合に、生成する酸化膜にピンホールが発生している。一方、無水性溶液を使用するとピンホールのない均一な膜が形成されることが解っている。そこで著者らは電解液中に含まれる水が膜の酸化機構及びピンホール発生機構にどんな影響を与えるか、0.3 規定の硼酸+硼砂の水溶性電解液を使って調べた。硼酸 57.21 g と硼砂 9.28 g を約 60°C に加熱した脱イオン水に溶解させ、計 1ℓ になるように調整した。電解液は広口ビンに入れて密閉し、恒温槽 ($50 \sim 60^\circ\text{C}$) に保存した。

3. 陽極酸化法と諸特性の測定法

陽極酸化は第2図に示した装置を用い定電流法で行なった。準備された 0.3 規定電解液の温度をパラメータとして、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲内で酸化膜を生成させた。膜生成時の温度制御の精度は $\pm 1 \sim 2^\circ\text{C}$ である。電流密度は 3 mA, 5 mA の2通りで行なった。酸化時化は 10~80 分の範囲で行ない、酸化膜形成時の形成電圧は、陽極である Si と



第3図 酸化膜の MOS 構造による整流性測定回路

白金陰極間の電圧を XY レコーダーで測定した。陽極酸化後の試料のピンホール密度は、3 点法を用いて金属顕微鏡で測定した。ピンホールは、その大きさ、形状にかかわらず 1 個と数えた。ただし、周辺部に発生した群落は意識的に測定からはずした。

膜厚測定は生成された酸化膜の一部をエッチング液で除去し、酸化膜とシリコン界面にステップをつくりこれに Al を蒸着させてメタライズし、この試料を干渉顕微鏡で干渉縞を画かせ、干渉縞のずれから計算によって求めた。Al メタライズは、酸化膜とシリコン基板の屈折率の相異により Optical pass length が増加するために、酸化膜とシリコン界面が見かけ上下るのでこれを防止するために行なった。

拡散マスクとしての効果を観察するために、生成された酸化膜に電気炉内でリン拡散を行ない、その後酸化膜を弗酸で除去し、その面を熱起電法により P-N 判定を行なった。その後角度研磨し、ステインエッチして拡散領域を観察した。第 3 図は、試料の一部に Al 蒸着して MOS 構造を造り、整流性を測定した回路である。電圧はスライダックによって最高 130 V まで変化させた。厚み方向に対する膜構造変化の観察は反射型電子線回折法で行なった。試料は電解液濃度 0.3 規定、電解液温度 20°C、電流密度 3 mA/cm²、酸化時間 1 時間の試料に限定した。試料から 5×7 mm のチップを切り出し、1 HF+50 H₂O のエッチ液で酸化膜をステップエッチし、各膜厚に対する回折パターンを観察した。赤外線分光光度計による吸収スペクトルは Nujol 法と 1 回反射による全反射装置を用いて観察した。

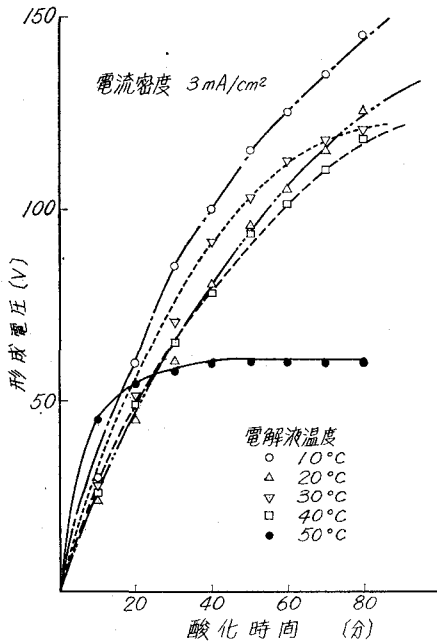
III. 実験結果および考察

1. 陽極酸化時間と形成電圧の関係

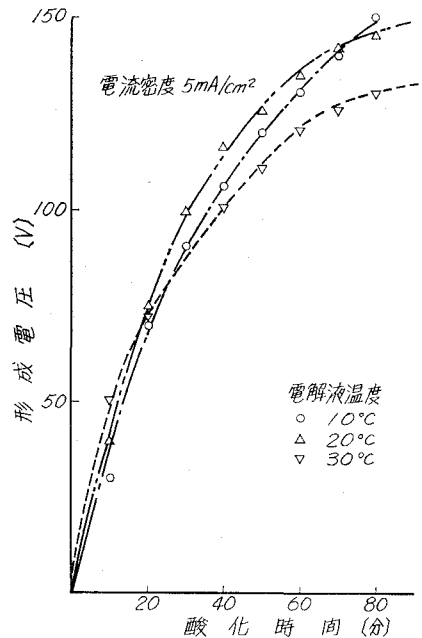
第 4, 5 図は、電解液の濃度を 0.3 N、温度を 10~50°C の範囲で、電流密度を夫々 3 mA/cm², 5 mA/cm² として陽極酸化した時の酸化時間と形成電圧の関係を示した。これらの曲線において、酸化後に示す立ち上り電圧は全て 0 ボルトに規格化されてある。図のプロットした点は、測定値のバラツキの平均値で示した。

いずれの曲線も初期に於いてほぼ直線的に増加し、その後飽和する傾向を示している。この傾向は、電解液の温度が高く、電流密度の大きいものほど強く示す。第 4 図に於いて、10~40°C の温度範囲では、曲線がほとんど類似しているのに比較して、50°C での曲線は、ピーク値が 50 又は 60 V 以上に上昇せず、立ち上り後すぐに飽和してしまう。岡本らの Ni に関する定電圧下での不動態形成の温度依存性に関する報告²⁾によれば、60°C 付近で活性化エネルギーおよび損失角 $\tan \delta$ は大きく変化し、又前田氏の定電流下での Pb の不動態被膜の初期構造の変化に関する研究³⁾では、40°C 付近で活性化エネルギーが著しく変化するという報告に合わせて考えると、陽極法による Si 酸化膜の膜質は、電解液の温度が 50°C 付近で変化するものと考えられる。

形成電圧の傾向はピンホール発生にも関連していると考ええる。NMA や THTA などの無



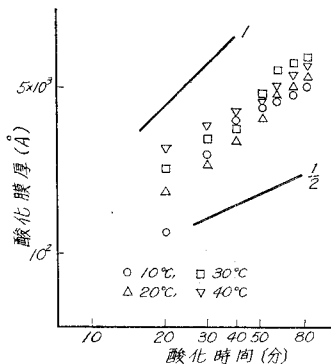
第4図 陽極酸化時間対形成電圧の関係



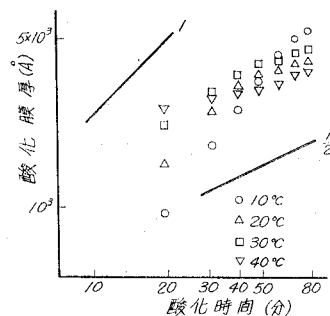
第5図 陽極酸化時間対形成電圧の関係

水性溶液では無孔質な膜が形成されて、電圧の増加が著しく大きく、含水性溶液では多孔質な膜形成が行なわれ、形成電圧に与える飽和傾向が大きい⁴⁾。

T. P. Hora⁵⁾ らは、酸化電解質中での Al の定電圧法による電流—時間曲線の特徴を酸化膜の多孔質化に帰着させている。以下に考えられ飽和の原因を列記し、後述する酸化膜形成機構で再考察する。(1) ピンホール密度の増加とその形状の増大に伴うピンホール部への電束の集中 (2) 膜厚増大に伴う拡散イオン電流の減少と膜成長速度の低下, (3) 電位傾度の増大による Schottky 的電子伝導が生じし、酸素の発生による膜厚増加の停滞。(4) 膜組成変化による電気伝導度の増加。



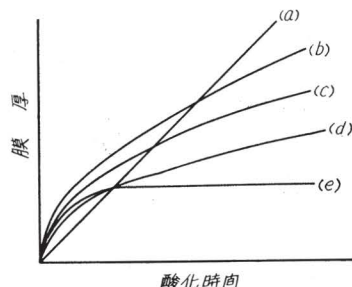
第6図 膜厚と酸化時間の関係



第7図 膜厚と酸化時間の関係

2. 膜厚と酸化時間の関係

第6, 7図は、電解液の温度を10~50°Cまで変化させたときの電流密度が夫々3 mA/cm², 5 mA/cm²の酸化時間に対する膜厚の関係を示した。第8図は、膜成長機構によって異なる代表的な曲線を示している。曲線(a)は直線則に従う場合で、シリコンへ酸化種が吸着し酸化物格子を形成するという素過程が繰り返される界面反応が律速条件となる。(b)は1/2乗則に従う場合で酸化種の拡散が律速条件となる。(c)は対数則、(d)は1/3乗則で何らかの付加的条件による(a), (b)からのずれである。(e)は保護被膜になる場合で、膜形成が停止して放電による酸素発生が生ずる場合にこの曲線を示す。

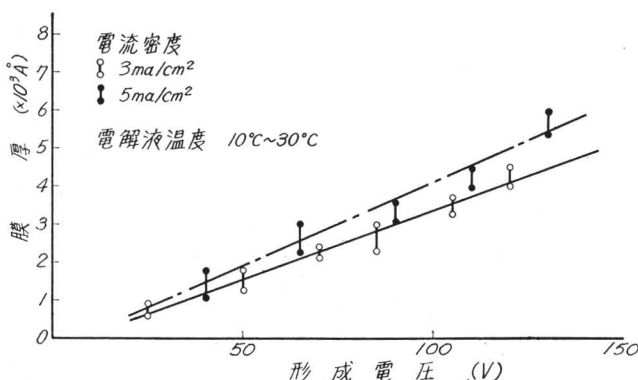


第8図 代表的な膜と酸化時間の関係

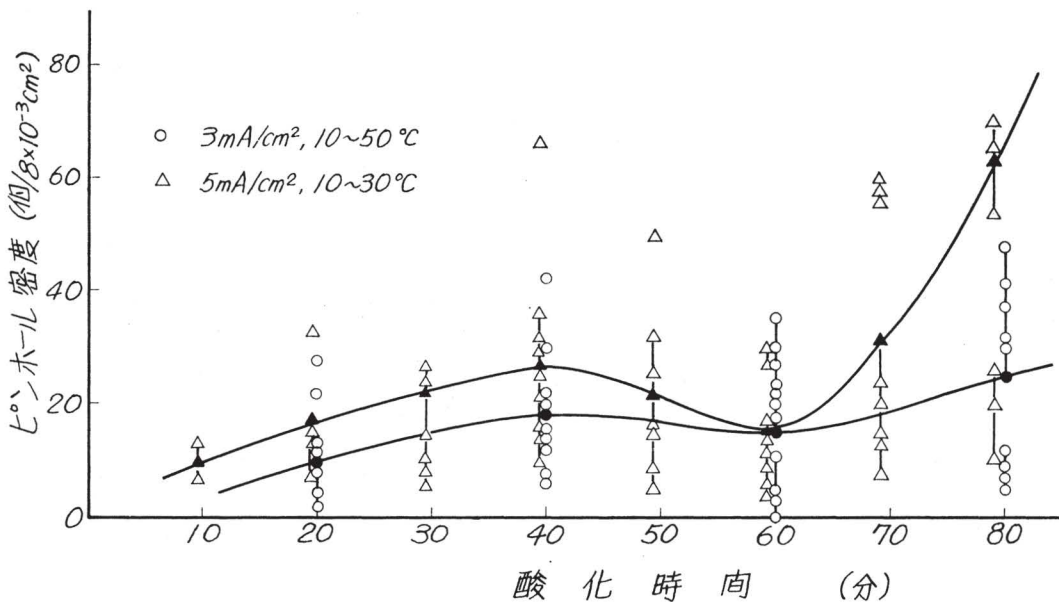
本実験で得た結果は、酸化初期に於いて直線則に従い、後に1/2乗則に従うようになっている。特に温度の高いものほどその傾向が著しい。従って、反応は酸化種の拡散が律速条件になっているものと考えられる。又50°Cの曲線は保護皮膜的であるが、ピンホールが発生していることからこの部分に電束が集中して反応が他の部分より激しく、膜生成よりも膜破壊が優先しているものとする。以上をまとめると、シリコン陽極酸化機構は反応初期には界面反応が律速となり、膜厚増加に伴ない酸化種の拡散、泳動が律速になるものとする。したがって、膜構造は酸素の濃度が高いところと低いところがあって、多層構造をもつことが推定される。

3. 酸化膜厚と形成電圧の関係

第9図は形成電圧と膜厚の関係を示している。このグラフより1V当りの形成膜厚(形成率)を求めると、5 mA/cm²で生成されると44 Å/V, 3 mA/cm²では32 Å/Vであり前回報告¹⁾の値にはほぼ一致している。しかし、NMA系に於ける形成率は数 Å/Vで、この値よりは小さい。これらの差異は、熱酸化に関する多くの報告によると、水を含む効果と考えられている。Alの陽極酸化で無孔質性の障壁層が一率10 Å/Vである報告⁶⁾などから、ピンホールの発生を防止するには、形成率を数 Å/Vにするよう膜形成条件を与える必要があると考える。



第9図 形成電圧と酸化膜厚の関係



第10図 酸化時間とピンホール密度の関係

4. ピンホール密度と酸化時間の関係

第10図は電解液の温度が10~50°Cの範囲に於ける電流密度が夫々3 mA/cm², 5 mA/cm²とした時に形成されたピンホール密度と酸化時間の関係を示してある。プロットは実測値の平均値である。図から、ピンホール密度は酸化時間に対して単純増加せず50~60分にかけて1度減少し、その後急激な増加を示す傾向をもっている。この傾向は電流密度の高い方が顕著に現われている。ただし、この辺でのピンホールの形状は大きくなっている。

ピンホールの密度変化は良く解明されていないが、発生膜下の深さの差異によるものと考えられる。すなわち、Si基板と酸化膜との界面近くで発生したピンホールは電界の力を強く受けて大きく発展するが、酸化膜表面直下で発生した場合に、電界による作用が小さく、その点での反応状態は膜の破壊よりも成長の方が優勢となって、ピンホールはふさがれてしまうものとする。結局、反応初期に界面近くで発生したピンホールは最後まで残るものとする。界面近くで発生するピンホールは、Siバルクの構造欠陥や表面上の傷などが直接の原因となるものと考えられる。詳細は、ピンホール発生因のところで記述する。

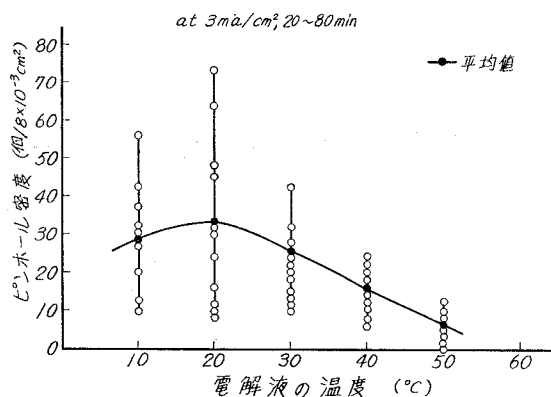
5. 電解液の温度変化による酸化への影響

本研究の主眼点であるピンホールの発生に関しては未だ未知のことが多く定説がない。

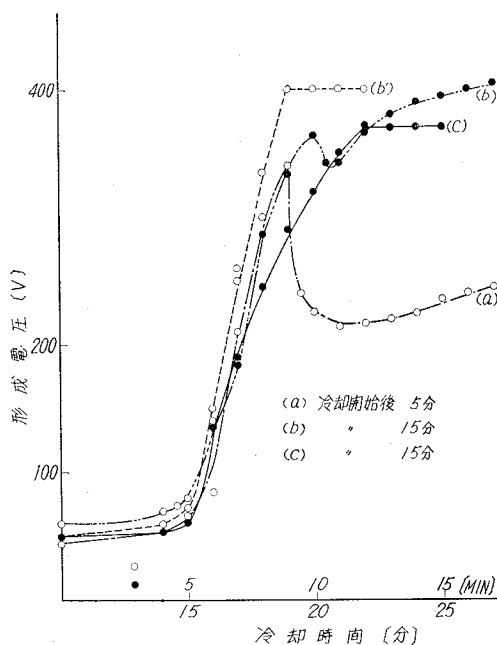
前回の報告¹⁾で、電流密度が大きく電解液の濃度が高いほどピンホールが多く発生することを報告した。今回は、電解液の温度がピンホール密度にどのような影響を与えるか調べてみた。第11図にその関係を示した。電解液の温度が10~20°Cに於いてピークを示すのは、酸化

前の試料の前処理の手落ちによるものと考えられる。その影響を考慮に入れると、ピンホール密度は電解液の温度増加に伴ない減少している。このようにピンホールは強い温度依存性を示す。次に電解液の温度を酸化中に急冷させると第12図に示すように形成電圧に大きな変化を与える。図は電解液の温度を50°Cから20°Cに急変させた時の酸化時間と形成電圧の関係を示している。温度が50°Cの範囲では低い電圧を示しているが、急冷が始まって5~15分後に形成電圧のピーク値が380~420 Vの値まで上昇し、ブレイクダウン領域に突入している。本研究に於いて同じ電解液を用いた時に生成される電圧がピーク値でせいぜい200~250 Vであるのに比較すると、この現象は、急冷によって急速に何らかの原因で膜表面に薄膜が形成され、ピンホール等の低抵抗路がふさがれてしまう結果起るものとする。この原因を考察するに当たって、膜の電解液中への溶解機構を考慮しなければならない。含水量の多い溶液を使用しているために表面では水酸基の濃度が相当高いと考えられ、この水酸基は、プロトンや陰イオンを仲介して水酸基グループを形成することは充分可能である。

R. M. Finne⁵⁾ らの水の含むアミン系のエッチング作用の研究で、水の含量がエッチング速度の関数となり、無水ではエッチング作用が生じない。そして、水の含量は表面の水酸化物形成を進行させると報告している。又その反応式は、 $\text{Si} + 2(\text{OH})^- + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Si}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2$ と水素の発生と示唆している。Beck⁷⁾ らはゲルマニウムに関して、その溶解機構での水酸基の役割を説明している。それによるとGeが $\text{GeO} \cdot \text{OH}^-$ の形で溶解していると提唱している。Siについて同じような考え方をすると、Siが $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ や $\text{Si}(\text{OH})_4$ などの形で水溶液中に溶け出



第11図 電解液の温度とピンホール密度の関係



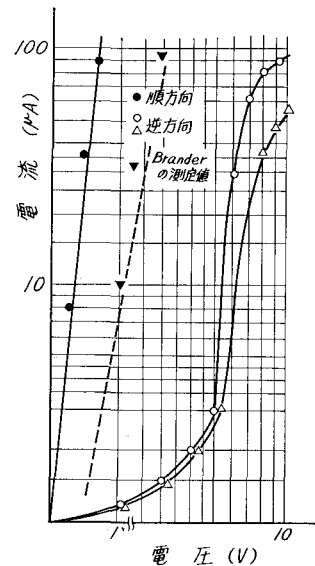
第12図 冷却時間と形成電圧の関係 (冷却温度 50→20°C, 電流密度 3 mA/cm², 電解液濃度 0.3 N)

し一定の拡散域をもっている。ここで冷却が起ると溶解が停止し、拡散域濃度が低下する。それで、電場によってイオン状の $\text{Si}(\text{OH})_2^+$ などが電極面に吸着反応して表面膜をつくる。これが酸化膜の低抵抗路をふさぎ電位の急上昇をまねくものと考えられる。続いて冷却が停滞してくると再び溶解が始まるが、温度が降下しているのでその平衡関係を保つことになる。しかし、このデポジットした層の結合力は弱く、電界が強くなると剝離する。このデポジット層の結合力は温度の急降下の続いている間の時間の長さ、溶解していると思われる $\text{Si}(\text{OH})_2^+$ の濃度、その時の電界強度によって大きく影響されるものと考えられる。この溶解現象はピンホールの発達にも関係してくるので、後に考察を付加する。

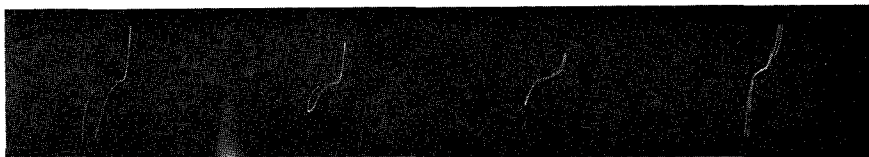
6. シリコン酸化膜の整流性と電気伝導

一般に、MOS 構造に於いて、Si 酸化膜は絶縁体として使われている。この酸化膜中の電気伝導に対してまだ定説がないが、一般にイオンによる伝導やトンネル現象が支配的とされている⁹⁾。イオン電流は絶縁体を構成するイオン自体、又は不純物イオンの運動とされており、その大きさは空孔などの欠陥の量や不純物濃度によって大きく変化し、複雑な様相を呈している。またこの種の電流は一般にヒステリシス現象をもち、オシロスコープで観察することは可能である。又、トンネル現象は膜が相当薄いときに支配的となり、原則的には温度に無関係な電流が流れるのが特徴である。そこで著者らは、第3図に示すように酸化膜をMOS構造とし、その電流-電圧特性を求めた。用いた酸化膜の厚さは 3000 \AA である。その結果を第13図に示し、動特性は写真-1, 2に示した。図中破線は、電導機構が空間電荷制限電流と主張する Brander⁹⁾ が測定したイオン混入のない熱的シリコン酸化膜の特性である。

彼等は次の様に報告している。空間電荷制限電流は $i = 9\epsilon\mu V^2/8l^3$ なる関係式が成立し、電圧の二乗に比例し、膜厚の三乗に反比例することを報告している。したがって、この電流を



第13図 MOS構造のV-I特性



No. 1

No. 2

No. 3

No. 4

写真-1

No. 1~2 逆方向でのヒステリシス

No. 3~4 負性抵抗を示す例

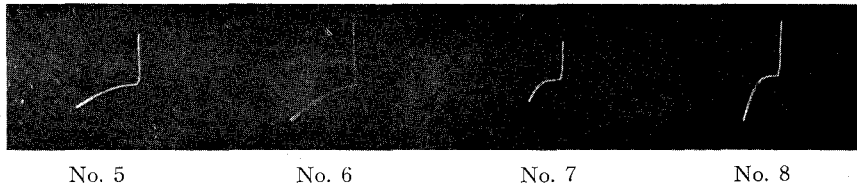


写真-2

No. 5~6 温度効果をほどこしたものの(逆特性の改善)

No. 7~8 温泉効果をほどこさないものの(逆特性の倒れが早い)

求めることで膜厚が求まることになる。彼らのこの逆三乗則のグラフを使い著者らの電流値を代入して、電圧 0.4 V のところで膜厚を計算すると約 90~100 Å である。

また、Al-Al₂O₃-Al 系で Al₂O₃ の膜厚が 70 Å の時のトンネル電流が $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ A/cm² であり、我々の測定値 (2×10^{-5} A/cm²) と非常によく一致していることから、我々の測定した順方向電流はトンネル効果による電流ではないかと推定する。また写真-1, 2 に示すように多くの試料では動特性の逆方向は大きなヒステリシスが認められ、静特性のオーム性のものは、イオン電流によるものと考えられる。

7. 拡散マスクとしての効果

生成された酸化膜が拡散マスクとしてどのような効果があるか調べてみた。拡散種 P で電気炉を用い、1000°C で行なった。その結果を写真-3 に示した。リン拡散後表面の酸化膜をエッチ除去してある。写真から解るように何らのマスク効果も認められなかった。特にピンホール部は深く拡散している。しかし、P に対しては熱酸化膜でも表面層からリン酸ガラスをつくり、その為にマスキング効果が消失することがあるので、これだけの実験では容易に結論づけられない。しかし、ピンホールがある以上、拡散マスクとしては使用出来ない。

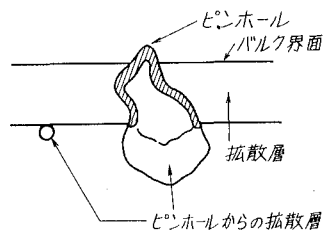


写真-3

8. 電子線回折法による Si 酸化膜の構造解析

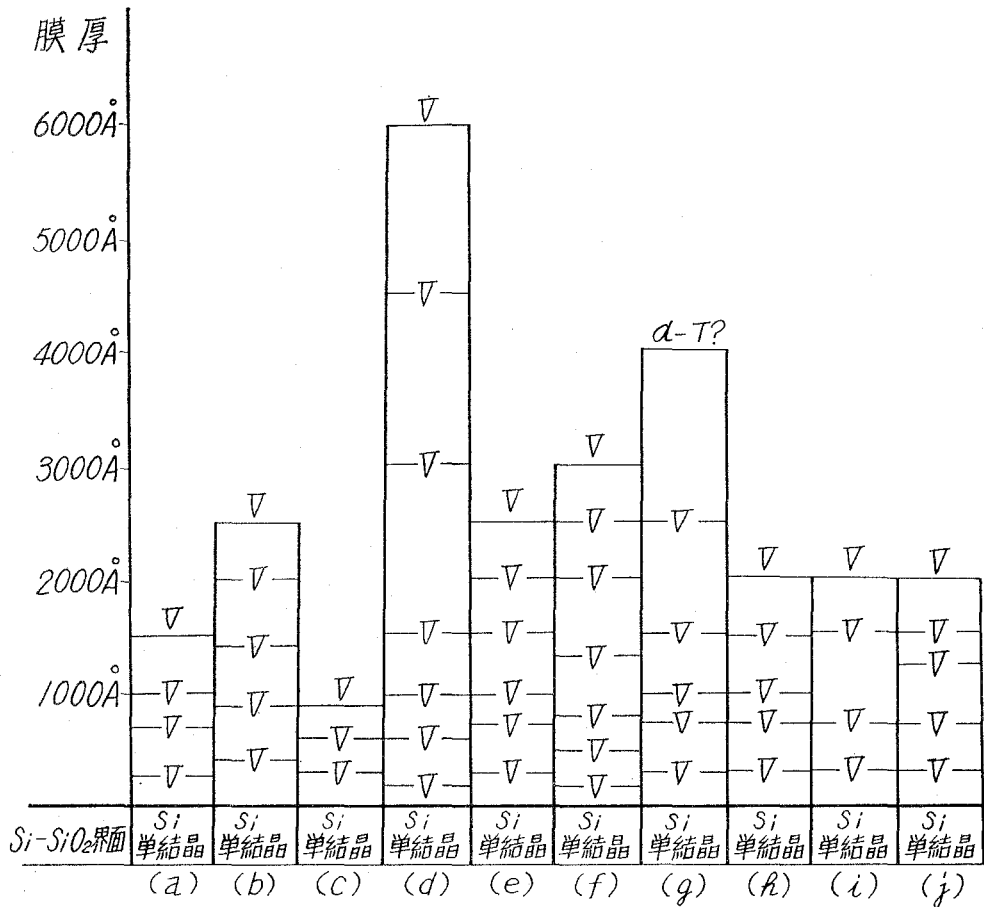
一般に熱酸化法によって作られる Si 酸化膜の構造は無定形とされており、その中に酸化物結晶が散見されている¹¹⁾ 酸化膜結晶が酸化膜中に局在すると結晶粒界近傍に歪をつくりこの歪を通して気体の異常拡散が起る。このことを S. W. Ing¹¹⁾ らが報告しており、拡散マスクや絶縁性、表面保護の面から素子の信頼性にかかわる重大な問題である。したがって結晶化の原因を追求し、結晶化を防止することは極めて重要なことである。著者らは陽極酸化法によって生成された酸化膜の構造を反射型電子線回折法により調べてみたので報告する。本解析に用いた試料の作成条件を表-1 に示した。生成した試料の厚み方向の構造変化をみるために、表-1 によって得た試料から 5×7 mm の矩形状のものを切り出し、酸化膜をステップエッチし、各回ごとの膜厚を測定し反射型電子線回折を行なった。電子線回折装置は本学の日立製 HU-125 型の電子顕微鏡を用いた。これに高分解能ホルダーと回折試料室エアロック装置をとりつけ、加速電圧 50 kV、対物レンズ電流 90 mA、ビーム電流 18 μ A、投写レンズ電流 0 および 50 mA の条件で設定し、カメラ長を 80.04 cm とした。第 14 図は回折パターンから推定される各試料の厚み方向の構造を示してある。試料の大部分は無定形である。試料 (g) の表面 (膜厚 4000 Å) で 1 か所 α -Tri-dymite と考えられるパターンが得られたが、他の面ではほぼ無定形と考えられるパターンが得られた。これから表面に於ける結晶化は一様に広がっていないと考える。

試料 (h) は電解液中に P を混入して得た試料で、この構造もほとんど無定形であると考えられる。P は Si と置換して O と結合し、ガラス構造をとり易く、NWF となる。これは 5 個の荷電子を有するために Si-O の数を減じ、結晶化を抑えるものと考えられる。この様に厚

表-1 各試料の酸化条件

試 料	電解液規定度 (N)	電解液温度 (°C)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	酸 化 時 間 (時間)	電解液中拡散種
a	0.3	20	1	1	P
b	0.3	20	5	1	
c	0.3	20	3	30分	
d	0.3	20	3	3	
e	0.3	40	3	1	
f	0.5	60	3	1	
g	0.3	40	3	1	
h	0.3	20	3	1	
i	0.3	20	3	1	
j	0.3	20	3	1	

なお、試料の (h) の p の添加には、0.3 N 電解液 500cc 中に H₃PO₄ (磷酸) を 5cc 混入して用いた。標準とする酸化条件で作製した試料は (i) と (j) である



第14図 各試料の厚み方向の構造

み方向に対してほとんど無定形と考えられるパターンが得られたが、中には微粒結晶の集合であることを暗示するハローなパターンらしきものが観察された、しかし、結論を出すに至らなかった。熱酸化の結晶化の機構に関しては、膜中の H^+ の存在により、 $:\text{Si}-\text{O}-\text{Si}+\text{H}^+ \rightleftharpoons :\text{Si}-\text{OH}+(\text{Si}^+)$ の反応が起り、 $\text{Si}-\text{O}$ の切断、再結合を繰り返し、原子再配列されて結晶化が進むものと考えられている。陽極酸化が進むと膜中に H^+ が蓄積されると考えられるのに反し、結晶化が進んでいないのは、酸化膜の結晶化の要因として、あくまで 1000°C 以上もの高温処理が支配的なものであり、上記の反応は補助的に促進する仲介的な役割をしているに過ぎないのではないかと考える。

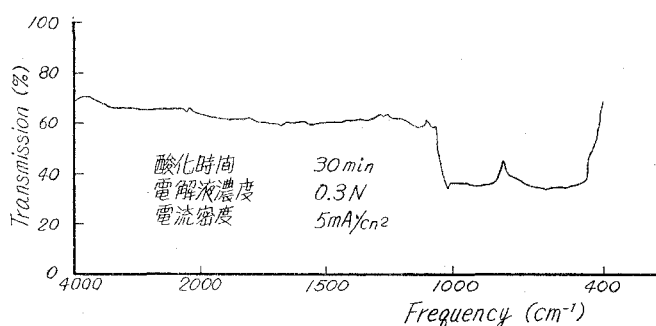
以上の結果より陽極酸化の膜構造には、本実験で用いたパラメータの変化による有意差は認められず、ほとんど無定形もしくは微粒結晶の集合と考えられる。

9. 赤外線吸収スペクトルによる構造解析

酸素を含んだ Si 結晶では、赤外線吸収が 9μ と 12μ 付近で現われる。 9μ 付近の吸収はシ

リコン結晶内に酸素原子が割り込み型で入り、 12μ 付近での吸収はシリコン原子の空位に酸素がトラップされ、多少その位置がずれたものの分子振動によるものとされている。

著者らは陽極酸化によって得た酸化膜にいて、全反射法を用いて赤外線特性を求めた。



第15図 Si酸化膜の赤外線スペクトル

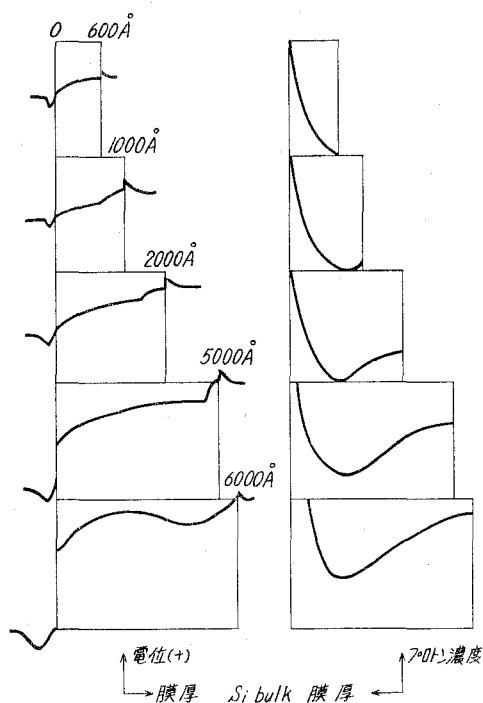
使用した装置は柳本製 ISG-25 型回折格子赤外分光光度計である。第15図にその吸収特性の1例を示す。陽極酸化膜では $1080\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近で Si-O 結合による伸縮運動による吸収ピークが現われるが 800 cm^{-1} 付近での吸収は、あまり明確ではない。又酸化膜の状態すなわち、多孔質性の相異によって表面の赤外吸収状況が変り、反射率に影響を与えたり、膜表面の多孔性の増加に伴って半値幅が増加する。この特性を利用し、酸化膜のピンホールの有効面積の測定に赤外線分光光度計を使用出来るものと考えられ、今後、この方面の研究課題にしたい。

VI. 酸化膜生成機構への一考察

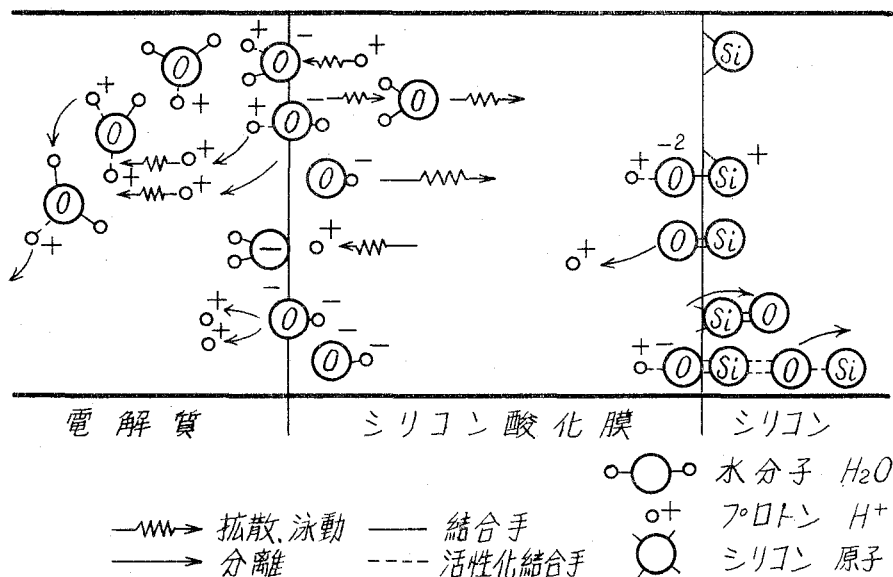
陽極酸化法による酸化膜生成について Kraitchman¹²⁾ らは溶液を変えて1つの試料に2層の膜を生成し、同時に内側の膜中に B をドーピングさせておき、そのエッチング速度の相違から次のことを報告している。すなわち、陽極酸化は酸化膜界面又はその近傍で行なわれる。この結論から、著者らは次の事項を仮定し、第16図のような定性的モデルを考えた。このモデルは Burhardt¹³⁾ の熱酸化法による水素分布モデルを参照した。……(1) 反応界面は Si-Si 酸化膜界面である。(2) プロトンがキャリアとしての役割をもつ。膜生成機構は酸化種が Si 酸化膜と電解液界面で吸着される。第17図の模式図のように吸着された酸化種は水素を電場の方に向けており、膜中のプロトンが電界の作用を受けて酸化膜表面へ移動し、酸化種に接近する。これと酸化種の水素原子が共鳴して水素原子は活性化される。電界の助けによって酸化種は活性化した水素原子を切り離し、膜内部のプロトンと結合してイオン化する。又水分子のまま拡散していくものもある。イオン化した酸化種は電場の方向へ力を受けて泳動し、Si-Si 酸化膜界面に接近する。ここでプロトンは再び活性化され、同時に接近してきた他の陰イオンや水分子との間に水素結合をつくり、再び解離してプロトンとなり、酸素イオンは界面の不飽和 Si 格子中へ入り込む。

プロトンは再び電界の作用で、電解液-酸化膜界面に泳動していき、前の作用を繰り返して、キャリアの役割を果す。初期の間はプロトンの拡散、泳動速度が大きく界面反応が律速と

なっているが、含水性溶液のように水が充分にあれば、この水分子が膜中に拡散して界面で反応し、多くのプロトンが発生するものとする。この状態では膜中にプロトンが蓄積されるようになり、強い空間電荷層を形成する。空間電荷層が形成されると、プロトンの輸送速度は衰退していく。これは、プロトンの拡散、泳動速度が反応の律速になることを意味しており、この時点で酸化時間—形成電圧の関係が直線則から1/2乗則に移行する。さらに反応が進行していくと、表面付近のプロトン濃度が増加し表面での電位傾度が高くなる。このため酸素イオンは直接伝導帯に電子を放出して自らは酸素ガスとなる。しかしながら実際には、プロトンの濃度の増加に伴ない水素結合中の水素が過飽和となり、電子をトラップして膜中に蓄積され、ついには膜を噴出破壊してしまう。これがピンホールの発生となると考えられる。ピンホールが発生すると保護皮膜になる前に飽和してしまう。このモデルでピンホール発生因と膜厚の飽和傾



第16図 膜生成時に於ける膜内プロトン濃度の膜厚に対する定性的なモデル



第17図 酸化膜生成模式図

向が説明出来ると考えられる。

V. ピンホール発生因及び成長過程への考察

ピンホールの初期の形状は、十字状の亀裂を思わすもので、これが発展すると膜破壊が起り円形となる。ピンホール発生因として、(1) 電氣的スパークによる膜破壊、(2) ガス噴出による破壊、(3) 反応ジュール熱による破壊、(4) 膜組成の違いによる応力破壊などが上げられるが、著者らは (2) のガス噴出による破壊が主要因と考える。R. M. Finnel⁶⁾ は水および OH^- を含む溶液中で陽極酸化を行なうと水素ガスが発生すると報告している。P. F. Schmidt¹⁴⁾ は陽極酸化でつくられる孔は、酸素の連続的の発生のためであると推定しているが、これは2次的な反応であると考え。T. P. Hoar⁵⁾ らは、Al の研究に於いて傷のあるところとか、欠陥のある場所にピンホールが発生することよりも、プロトンが電場とは逆に溶液から膜中へ貫入するために発生すると仮定している。以下前述した膜生成機構モデルを参考にして、ピンホールの発生因及びその成長過程を考察する。

ピンホールには2つの型があり、(1) 発生して間もなく消滅するもの、(2) 最後まで残り、かつ基板まで貫入しているものである。この差異は、Si 基板に欠陥があり、早期に発生し、しかも界面近くにあつてすぐ低抵抗路を形成することによって、その部分に膜成長が出来ない。しかし、ある程度膜厚が成長してから途中で発生したピンホールは、低抵抗路をつくらず電束の集中が弱いために、ピンホールの発達が出来ず、再び膜成長を続けやがて消滅してしまう。陽極酸化の初期に於いて、酸化膜は一様に生成されると考えられるが、結晶欠陥や傷のあるところはやがて電束の集中が起り、グレイ状の構造をつくるものと考えられる。ここに界面反応で発生したプロトンが電束の集中に従って分布する。このプロトンが電子をトラップし、前述のごとく、やがて水素ガスを噴出し、亀裂状ピンホールを形成する。一度ピンホールを形成すると、その場所に加速度的な電束の集中が起り、さらに多量のプロトンが生成する。この部分で急速な膜生成が起っているものと考え、生成された水酸化物はプロトンより還元され酸素を発生し分解される。一方 Si は活性化されて Si^+ となり、水溶液中で再び $\text{Si}(\text{OH})_2^+$ を形成する。このようにピンホール部では電界が強くなるため、酸化、還元を繰返して Si 基板が溶解していくものと考え。これがピンホールの縦方向の成長と考える。ピンホールが発生し、電束の集中が起ると、その周辺に発生しようとしていた又は、すでに発生していたピンホールは電束分布が減少して、ある場合には消滅してしまう。その後、周辺におけるプロトンの蓄積があつて、ピンホールが多発し、群落を起す要因になるものと考え。液温が上昇すると、膜の溶解機構が作用してピンホールの径は急激に増加すると考えられる。結論として、水溶性電解液での酸化膜では、プロトンの発生率が高く、その為に膜内に蓄積が起り、やがて過飽和になると電子をトラップして水素ガスとなり、膜表面に噴出する。これがピンホールの発生因と

なると考えられる。したがってピンホールの発生を防ぐには、電解液の含水量を極力少なくすることが重要である。

VI. 結 論

硼酸+硼砂の水溶液中で Si 酸化膜を生成させ、その酸化膜の電氣的諸特性、構造解析、酸化機構及びピンホール発生機構を考察した。以下にその結果を記述する。

得られた酸化膜の伝導は、膜の整流性の測定結果よりイオン電流によるものと考えられる。又リンを拡散したときのマスク作用は全くなく、特にピンホールを通し拡散は深く行なわれていることから、マスク作用には有効でない。膜の構造は電子線回折の結果、ほとんど無定形に近く、局部的に微粒結晶らしきものも観さつされた。赤外線吸収の結果は、 $1080\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近に Si-O 結合による弱い吸収を示した。酸化膜の成長は、酸化初期に於いて、酸化種が Si 基板へ吸着して界面反応を起し、形成電圧が $1/2$ 乗則領域に入るところからは、膜中に蓄積されたプロトンの拡散、泳動が律速条件になると考える。

ピンホールは反応過程に於いて一度減少し、再び急上昇する。電解液の温度上昇に伴い、ピンホールは減少する。反応中に電解液の温度を高温から低温へ急冷すると、形成電圧の上昇が起る。これは、水溶液中に溶解していた水酸化物が冷却と共にピンホールなどの低抵抗路上にデポジットする為に起る現象であろう。ピンホール発生要因はいくつか考えられるが、膜生成中の直接的な原因は、膜中に蓄積されたプロトンが電子をトラップして水素ガスとなり、膜表面に噴出して亀裂を与えるものと考えられる。

このように、水溶性電解液による Si 酸化にはプロトンが大きく寄与しており、又ピンホール発生要因にもなっていると考えられる。均質な膜は、無水性電解液を使用し、形成率を小さくするような条件を与えることによって形成出来るものと考えられるが、まだ未知な問題が多々包含されており、これからも更に酸化の諸条件を変えて生成された膜の諸性質を研究する必要がある。

(昭和 45 年 00 月 00 日受理)

5-20

文 献

- 1) 南条・野村・原：室工大研究報告，6 (3)，1033 (1969).
- 2) 岡本・小林・佐藤・永山：電気化学，25，199 (1957).
- 3) 前田：日本金属学会誌，22，375 (1958).
- 4) 小笠原・木村・野村・原：電四学会北海道支部連合会講演論文集，28 (1968).
- 5) T. P. Hoar and J. Yahalam: J. Electrochem. Soc., 110 (6), 614 (1963).
- 6) R. M. Finne and P. L. Klein: J. Electrochem. Soc., 114 (9), 965 (1967).
- 7) Beck und Gerischer: Z. Electrochem., 63, 500 (1959).
- 8) 垂井・小野・菅野：MOS 電界効果トランジスタ，256 (日刊工業，1969).
- 9) R. W. Brander, D. R. Lamb & P. C. Qundle: J. Appl. Phys., 18, 23 (1967).
- 10) 杉岡・坂根：三菱電機技報，41, 8 (1967).

- 11) 菅野・鳳・岩沢：半導体研究, **3**, 159 (産報, 1967).
- 12) S. W. Ing et al.: J. Electrochem, Soc., **109** (3), 221 (1962).
- 13) J. Kraitichman and J. Droshnik: J. Electrochem, Soc., **114** (4), 405 (1967).
- 14) P. J. Burkardt: J. Electrochem, Soc., **114**, 196 (1967).
- 15) P. F. Schmidt & A. E. Owen: J. Electrochem, Soc., **111** (9), 682 (1964).